




W 2 1 0 5 - 0 1

**PHOTOSENSITIVE RESIN PRINTING PLATE FOR PRINTING CORRUGATED FIBERBOARD**

**Patent number:** JP63088555  
**Publication date:** 1988-04-19  
**Inventor:** NAKAMURA SHOHEI; MINONISHI KUNIAKI  
**Applicant:** ASAHI CHEMICAL IND  
**Classification:**  
- international: **G03F7/027; G03F7/027; (IPC1-7): G03F7/02**  
- european: **G03F7/027**  
**Application number:** JP19860233264 19861002  
**Priority number(s):** JP19860233264 19861002

**Also published as:**

 **EP0263366 (A2)**  
 **EP0263366 (A3)**  
 **EP0263366 (B1)**

**Report a data error here****Abstract of JP63088555**

**PURPOSE:** To eliminate the need for stopping operation and wiping a printing plate during printing and to efficiently improve accuracy by respectively specifying the Shore A hardness, repulsive elasticity by a falling ball method and stickiness of the plate surface, measured at prescribed temp.

**CONSTITUTION:** The photosensitive resin printing plate for printing corrugated fiberboard is produced by specifying the Shore A hardness, repulsive elasticity by the falling ball method, and the stickiness of the plate surface, measured at 20 deg.C, to 25-60 deg.,  $\geq 35\%$  and  $\leq 40\text{g/cm}$ , respectively. The photosensitive resin printing plate having such characteristics can be made from; for example, the photosensitive resin compsn. which contains a prepolymer having (A) ethylenic double bonds, (B) ethylenic unsatd. compd. and (C) photopolymn. initiator and is further added with a stabilizer at need. Unsatd. polyurethane and unsatd. polyester are usable as the prepolymer having the ethylenic double bonds. The printing of the corrugated fiberboard to the fine designs having a uniform ink film is thereby efficiently executed.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-88555

⑮ Int. Cl.

G 03 F 7/02

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

7124-2II

⑬ 公開 昭和63年(1988)4月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 段ボール印刷用感光性樹脂印刷版

⑯ 特 願 昭61-233264

⑰ 出 願 昭61(1986)10月2日

⑱ 発 明 者 中 村 庄 平 静岡県富士市蛟島2番地の1 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 箕 西 国 秋 静岡県富士市蛟島2番地の1 旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 阿 形 明

明 細 書

1. 発明の名称 段ボール印刷用感光性樹脂印刷版

2. 特許請求の範囲

1 20℃の温度において測定した、ショアーA硬度、落球法による反発弾性及び版表面ベトツキ度が、それぞれ25～60度、35%以上及び40g/cm以下であることを特徴とする段ボール印刷用感光性樹脂印刷版。

2 (A)エチレン性二重結合を有するプレポリマー、(B)エチレン性不飽和化合物及び(C)光重合開始剤を必須成分として含有する感光性樹脂組成物から製版された特許請求の範囲第1項記載の印刷版。

3 エチレン性二重結合を有するプレポリマーが不飽和ポリウレタンである特許請求の範囲第2項記載の印刷版。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は段ボール印刷用感光性樹脂印刷版に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、段ボール印刷において、印刷中に印刷機の運転を停めて版拭きを行う必要がなく、能率よく精度の良好な印刷物を与える段ボール印刷用感光性樹脂印刷版に関するものである。

従来の技術

従来、段ボール印刷用版材としてはゴム版が使用されてきたが、ゴム版では繊細な図柄を精度よく印刷することができず、したがって近年、図柄の繊細化に伴い、感光性樹脂版が使用されるようになつてきた。特にバーコード印刷など、精度が要求される印刷にはゴム版では対応できず、感光性樹脂版が必須となつている。

この段ボール印刷においては、被印刷物が必ずしも平滑ではなく、印刷時にインキを均一に転写しようとして圧力をかけすぎると、段ボールライ

ナー紙の中間にあるフルートが変形を起こし、段ボールとしての強度をそこなうために、小さな印圧で均一にインキを転写させる必要があることから、通常ショアーA硬度で25～60度程度の軟らかい版材が用いられる。

しかしながら、このような低硬度の感光性樹脂版を用いて段ボール印刷を行うと、印刷機に供給される段ボール紙上に親着している紙の切り屑などが版面に付着した場合、離脱しにくいために、印刷機の運転をいつたん停止して版を拭いたのち、再度印刷を開始する必要があると、生産性や印刷物歩留りの低下を免れないという実用上の大きな問題が生じる。

そこで、このような問題を解決するために種々の検討がなされてきたが、これまでの研究は、版面に付着する紙の切り屑などの離脱性は主として版面のベトツキ性に左右されるという観点から、版の取り扱い性向上と共に、もつぱら版面のベトツキを除去する方法についてなされてきた(特公昭56-16182号公報)。

ことを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、20℃の温度において測定した、ショアーA硬度、落球法による反発弾性及び版表面ベトツキ度が、それぞれ25～60度、35%以上及び40g/cm以下であることを特徴とする段ボール印刷用感光性樹脂印刷版を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明印刷版は20℃の温度において測定したショアーA硬度が25～60度の範囲にあることが必要である。このショアーA硬度が25度未満では、被印刷物上に均一なインキ皮膜は容易に得られるものの、僅かな印圧でもレリーフが変形を起こして、印刷物の面線が太り、文字などがいわゆるツブレを生じ、判読しにくい状態になりやすく、一方60度を超えると、被印刷物上に均一なインキ皮膜を得るために多大の印圧を必要とし、その結果段ボール紙のフルートに変形が生じて、段ボール紙としての強度がそこなわれる。

しかしながら、このような方法においては、版面のベトツキを除去することによつて、紙の切り屑などの離脱性はある程度改良されるものの、離脱するまでの印刷部数は依然として数十部以上であるため、印刷機の運転をいつたん停止して版拭きをすることは避けられないというのが実情であった。

#### 発明が解決しようとする問題点

本発明は、このような事情のもとで、段ボール印刷において、印刷中に印刷機の運転を停止して版拭きを行う必要がなく、能率よく精度の良好な印刷物を与えるなど、優れた特徴を有する段ボール印刷用感光性樹脂印刷版を提供することを目的としてなされたものである。

#### 問題点を解決するための手段

本発明者らは、前記の優れた特徴を有する段ボール印刷用感光性樹脂印刷版を開発するために鋭意研究を重ねた結果、ショアーA硬度、版表面ベトツキ度及び反発弾性の値がそれぞれ特定の範囲にある感光性樹脂印刷版がその目的に適合しうる

さらに、本発明印刷版においては、20℃の温度において測定した、落球法による反発弾性及び版面のベトツキ度が、それぞれ35%以上及び40g/cm以下であることが必要である。いずれか一方でもこの範囲を逸脱すると、紙の切り屑などの離脱性が低下して、印刷中に印刷機の運転をいつたん停止して版拭きを行うことが必要となる。

本発明でいう落球法による反発弾性は、20℃の温度において、7mm厚のサンプル版の上方30cmの高さから直径8mmの鉄球を版上に自然落下させ、この鉄球がはねかえる高さxcmを測定し、

$$\text{反発弾性}(\%) = x/30 \times 100$$

の式より求められる。この際、サンプル版表面にベトツキがある場合は、それによつて測定値が変わるので、表面をタルクなどでパウダリング処理したのち測定する必要がある。

一方、版面のベトツキ度は、アルミニウム製輪をサンプル版表面におしつけたのち引き離すのに要する抵抗値をもつて測定される。この具体的な

測定方法について添付図面に従つて説明すると、図は版面のベトツキ度を測定するための説明図であつて、20℃の温度において試料片1のレリーフ面の平滑な部分に半径50mm、巾13mmのアルミニウム輪3を接触させ、アルミニウム輪3に500gの荷重をかけて4秒間放置したのちに、毎分30mmの一定速度でアルミニウム輪3を引き上げ、アルミニウム輪3が試料片1から離れる際の抵抗力をブッシュブルグージ4で読みとる。この値の小さいものほどベトツキが少ない。なお、2は試料片1の支持台、5はアルミニウム輪3を引き上げるための歯車部である。

このような特性を有する本発明の感光性樹脂印刷版は、例えば(A)エチレン性二重結合を有するプレポリマー、(B)エチレン性不飽和化合物及び(C)光重合開始剤を必須成分として含有し、さらに必要に応じて安定剤を添加した感光性樹脂組成物から製版することができる。

前記(A)成分のエチレン性二重結合を有するプレポリマーとしては、例えば不飽和ポリウレタンや

さらに、分子内に活性水素をもつ官能基とエチレン性二重結合を同時に含有する化合物としては、例えばヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレートなどが挙げられる。

活性水素をもつ官能基とイソシアネート基との割合については、前者を多くする必要があるが、その比率を変えることにより、分子量の異なる不飽和ポリウレタンを得ることができる。また、エステル結合やアミド結合、ウレタン結合は、得られる感光性樹脂硬化物の反発弾性を下げる傾向があるので、プレポリマー中におけるこれらの結合の濃度を低く抑えることが望ましい。

一方、不飽和ポリエステルは、ジオール類とジカルボン酸類とのエステル化反応によつて得られ、ジオール類としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメテレングリコールなどを挙げる事ができる。ジ

不飽和ポリエステルなどを用いることができる。不飽和ポリウレタンは、ジオールやジアミンなどの活性水素をもつ官能基2個以上を有する化合物と、イソシアネート基2個以上を有する化合物及び分子内に活性水素をもつ官能基とエチレン性二重結合を同時に含有する化合物とを反応させることにより得ることができる。

該ジオールとしては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメテレングリコールなどのポリエーテルジオールや、これらとアジピン酸、コハク酸などのジカルボン酸化合物とから得られるポリエステルジオールなどを挙げる事ができる。ジアミンとしては、例えば両末端アミノ型液状ポリブタジエンやヘキサジアミンなどを挙げる事ができる。

一方、イソシアネート基2個以上を含有する化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメテレンジイソシアネート、トリメチルヘキサジイソシアネートなどを挙げる事ができる。

カルボン酸類としては、例えばアジピン酸、コハク酸、イソフタル酸などの飽和カルボン酸や、フマル酸、マレイン酸などの不飽和カルボン酸を挙げる事ができる。また、末端にエチレン性二重結合を導入するために、例えばアクリル酸、メタクリル酸、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレートなどを併用することができる。いずれの原料を用いるにしても、少なくとも1種はエチレン性二重結合を有する化合物を用いることが必要である。この場合も、エステル結合は反発弾性を下げる傾向があるので、その濃度を低く抑えることが望ましい。

前記の不飽和ポリウレタンと不飽和ポリエステルとを比較した場合、不飽和ポリウレタンの方が高耐刷力の版が得られるので好ましい。

次に、(B)成分のエチレン性不飽和化合物として

は、アクリル酸又はメタクリル酸のエステル類、例えばラウリルエステルやステアリルエステルなどのアルキルエステル類、ポリエチレングリコールとのモノエステルやジエステル類、ポリプロピレングリコールとのモノエステルやジエステル類、トリメチロールプロパンとのトリエステル類などを挙げることができるが、メタクリレートよりもアクリレートの方が反発弾性の高い感光性樹脂硬化物が得られるので好ましい。また、エステル結合濃度の低いものの方が前記と同様の理由により好適である。さらに、エチレン性不飽和結合2個以上を有する化合物は得られる硬化物の硬度を高めるので、所望の硬度範囲のものが得られるように使用する必要がある。

(C)成分の光重合開始剤については特に制限はなく、従来感光性樹脂組成物に慣用されているものを用いることができる。具体的にはベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルのようなベンゾインのエーテル類や、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンなどを

されることによつて化合物中の水素原子を引き抜くことのできる水素引き抜き剤を含浸させたのち、この含浸部分に活性光線を照射するといった方法（特公昭56-16182号公報）などにより、版表面ベトツキ度を $4.0\text{ g/cm}$ 以下にすることが必要である。前記水素引き抜き剤としては、例えばベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、デオキシベンゾフェノン、アセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、アントラキノ、2-メチルアントラキノ、2-エチルアントラキノなどを挙げることができる。

また、照射する活性光線としては、300 nm以下、特に200~300 nmの範囲の波長域を有するものが好ましく、このような活性光線の光源としては、例えば低圧水銀灯、殺菌灯、重水素ランプなどを挙げることができる。

さらに、前記水素引き抜き剤を該硬化物層に含浸させる方法としては、例えば水素引き抜き剤を適当な溶剤に溶解して得られた処理液を刷毛やス

用いることができる。

また、該感光性樹脂組成物には、必要に応じて成分として安定剤を添加することができる。この安定剤としては、従来公知のもの、例えばp-メトキシフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、トリフェニルホスファイトなどを用いることができる。

本発明の感光性樹脂印刷版は通常用いられている方法に従つて製版することができる。すなわち、支持体上に前記感光性樹脂組成物から成る感光層を設けたのち、画像形成露光を行い、次いで現像処理することにより、本発明印刷版が得られる。この際、該感光性樹脂組成物として、20℃の温度において測定した、その硬化物のショアーA硬度が25~60度、落球法による反発弾性が35%以上のものを選んで用いることが必要である。またこのような組成物を用いて製版された印刷版の版表面ベトツキ度は通常 $4.0\text{ g/cm}$ 以上になる場合が多い。したがつて、このような場合には、例えば該感光性樹脂硬化物層に、活性光線を照射

ブレーなどにより塗布したり、該処理液中に硬化物層を浸漬するなどの方法を用いることができる。

本発明の感光性樹脂印刷版は厚さが3~8mmの範囲にあるものが好ましく、またポリエステルフィルムやゴム版などの支持体に貼り合わせて用いてもよい。

#### 発明の効果

本発明の段ボール印刷用感光性樹脂印刷版は、ショアーA硬度、反発弾性及び版表面ベトツキ度を特定の範囲に規定したものであつて、段ボール印刷にこの印刷版を用いることにより、印刷中に版面に付着した紙の切り屑などは数部までの印刷で離脱するので、印刷機の運転を停止して版拭きを行う必要がなく、能率よく均一なインキ皮膜を有する繊細な図柄の段ボール印刷を行うことができる。

#### 実施例

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

ポリプロピレングリコールジオール(数平均分子量2000)1モル、ポリテトラメチレングリコールジオール(数平均分子量2000)1モルにトリレンジイソシアネート2.4モル、ジブチルスズジラウレート20ppmを加えて80℃で2時間反応させて、両末端にイソシアネート基を有するウレタンポリマーを得た。次いでこれに、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート(分子量380)2モルを加えて、IRスペクトルにおけるイソシアネート基の特性吸収( $2260\text{ cm}^{-1}$ 付近)がほとんど認められなくなるまで反応を続け、不飽和ポリウレタンプレポリマーを得た。

このプレポリマー70重量部に対してラウリルメタクリレート18重量部、テトラエチレングリコールモノメチルエーテルモノメタクリレート12重量部、テトラエチレングリコールジメタクリレート1.5重量部、トリメチロールプロパントリメタクリレート1重量部、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン0.7重量部、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.5重量部を加

なかつた。

#### 比較例1

実施例1で用いた感光性組成物を使用し、ベンゾフェノンのエタノール溶液への浸漬及び殺菌灯照射を行わなかつたこと以外は、実施例1と同様な方法により印刷版を得た。

得られた版の20℃における表面ベトツキ度は $200\text{ g/cm}^2$ であり落球式反発弾性は35%、ショア-A硬度は49度であつた。

この版を用いて水性インキによる段ボール印刷を行つたところ、紙の切り屑などが版面に付着するとそのまま印刷を続けても離脱しないため、約1000部の印刷に対して1回の割合で印刷機を停めて版拭きを行わなければならなかつた。

#### 比較例2

ポリプロピレングリコールアジベートジオール(数平均分子量2000)1モル、ポリプロピレングリコールジオール(数平均分子量2000)1モルにトリレンジイソシアネート2.4モル、ジブチルスズジラウレート70ppmを加えて80℃で2

えて混合溶解させ感光性組成物を得た。

この感光性組成物を用いてATP型露光装置(旭化成工業製)上で7mm版の画像露光(マスキング露光5分、レリーフ露光4分、バック露光40秒)を行い、次いで40℃の界面活性剤水溶液を吹きつけることにより未硬化部を除去し、さらに得られた版を水に浸漬し、 $2\text{ mW/cm}^2$ の強さのケミカルランプからの光を10分間全面に照射したのち、60℃で15分間乾燥した。この版をベンゾフェノンの2%エタノール溶液に2分間浸漬したのち、30分間風乾し、その後殺菌灯で10分間照射した。

得られた版の20℃における表面ベトツキ度は $0.9\text{ g/cm}^2$ であり、落球式反発弾性は35%、ショア-A硬度は49度であつた。

この版を用いて水性インキによる段ボール印刷を行つたところ、良好なインキ層肉性を示し、また、紙の切り屑などが版面に付着しても数部の印刷の内に容易に離脱するため、3万部の印刷の途中で版拭きのために印刷機を停止することは全く

時間反応させて、両末端にイソシアネート基を有するウレタンポリマーを得た。

次いで、これにポリプロピレングリコールモノメタクリレート(分子量380)を加え、IRスペクトルにおけるイソシアネート基の特性吸収( $2260\text{ cm}^{-1}$ 付近)がほとんど認められなくなるまで反応を続け不飽和ポリウレタンプレポリマーを得た。

このプレポリマー70重量部に対してラウリルメタクリレート18重量部、テトラエチレングリコールモノメチルエーテルモノメタクリレート12重量部、テトラエチレングリコールジメタクリレート1.5重量部、トリメチロールプロパントリメタクリレート1重量部、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン0.7重量部、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.5重量部を加えて混合溶解させ感光性組成物を得た。

この感光性組成物を用いて実施例1と同様に印刷版を得た。

得られた版の20℃における表面のベトツキ度

は  $0.9/cm$  であり、落球式反発弾性は 25%、ショアー A 硬度は 48 度であつた。

この版を用いて水性インキによる段ボール印刷を行つたところ、紙の切り屑などが版面に付着するとそのまま印刷を続けても離脱しないため、約 1000 部の印刷に対して 1 回の割合で印刷機を停めて版拭きを行わなければならなかつた。

#### 実施例 2

実施例 1 と同じ不飽和ポリウレタンプレポリマー 70 重量部に対してポリプロピレングリコールモノメタクリレート (分子量 800) 18 重量部、テトラエチレングリコールモノメチルエーテルモノメタクリレート 12 重量部、テトラエチレングリコールジメタクリレート 1.5 重量部、トリメチロールプロパントリメタクリレート 1 重量部、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン 0.7 重量部、アセトフェノン 3 重量部、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール 0.1 重量部を加えて混合溶解させ感光性組成物を得た。

この感光性組成物を用いて実施例 1 と同じ方法

で画像露光及び未硬化部の洗い出しを行い、さらに ALF-200 UF 型後露光装置 (旭化成工業製) を用いて版を水に浸漬させた状態で、ケミカルランプからの紫外線と殺菌灯からの紫外線を同時に 10 分間照射した。その後 60℃ で 15 分間乾燥した。

得られた版の 30 cm における表面のベトツキ度は  $4.0/cm$  であり、落球式反発弾性は 43%、ショアー A 硬度は 48 度であつた。

この版を用いて水性インキによる段ボール印刷を行つたところ、紙の切り屑などが版面に付着しても数部の印刷のうちに離脱するため、4 万部の印刷の途中で版拭きのために印刷機を停止することは全くなかつた。

#### 4. 図面の簡単な説明

図は本発明の感光性樹脂印刷版における版表面ベトツキ度を測定するための説明図であつて、図中符号 1 は試料片、3 はアルミニウム輪、4 はプッシュブルゲージである。

